

УДК 543.54:543.42.062:546.72

## **Application of Zirconium Oxide and Titanium Oxide Sequentially Modified with Polyhexamethylene Guanidine and 4,7-diphenyl-1,10-phenantroline disulfonic Acid for Preconcentration and Determination of Iron(II) in Natural and Mineral Waters**

**Svetlana L. Didukh and Vladimir N. Losev\****Scientific Research Engineering Centre “Kristall”**Siberian Federal University**79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

Received 20.09.2014, received in revised form 18.10.2014, accepted 16.11.2014

*Sorbents based on zirconium oxide and titanium oxide sequentially modified polyhexamethylene guanidine and 4,7-diphenyl-1,10-phenantroline disulfonic acid were synthesized. The sorbents quantitatively extract the iron(II) from solutions of pH 4.0 – 7.0 (recovery ratio 98 – 99 %). Intensely colored iron(II) complexes are formed on the sorbents surface during the adsorption process. Diffuse reflectance spectra have maximum at 540 nm. The sorbent based on zirconium oxide has more intense color. These reactions were successfully applied for developing of sorption-photometric method of iron(II) determination. The detection limit was 0.05 µg per 0.1 g of the sorbent. The calibration function was linear up to 8 µg per 0.1 g of the sorbent. The method was used for the determination of iron in natural and mineral waters.*

*Keywords: adsorption, modified zirconium oxide, modified titanium oxide, 4,7-diphenyl-1,10-phenantroline disulfonic acid, Iron(II), Diffuse reflectance spectroscopy.*

© Siberian Federal University. All rights reserved

\* Corresponding author E-mail address: [semdid@mail.ru](mailto:semdid@mail.ru)

**Применение оксидов циркония и титана,  
модифицированных полигексаметиленгуанидином  
и 4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислотой,  
для концентрирования и определения железа(II)  
в природных и минеральных водах**

**С.Л. Дидух, В.Н. Лосев**

*Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»  
Сибирского федерального университета  
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

---

*Для сорбционно-фотометрического определения железа(II) предложены сорбенты на основе оксидов циркония и титана, последовательно модифицированных полигексаметиленгуанидином и 4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислотой. Сорбенты извлекают железо(II) из растворов с pH 4-7 со степенью извлечения 98-99 % и временем установления сорбционного равновесия, не превышающим 10 мин. При сорбции на поверхности сорбентов образуются интенсивно окрашенные комплексы железа(II), имеющие в спектре диффузного отражения широкую полосу с максимумом при 540 нм. Более интенсивная окраска наблюдается для сорбента на основе оксида циркония. Образование окрашенных комплексов железа(II) на поверхности сорбента использовано при разработке методики его сорбционно-фотометрического определения. Предел обнаружения составляет 0,05 мкг железа на 0,1 г сорбента. Линейность градуировочного графика сохраняется до 8 мкг/0,1 г. Методика использована при определении железа в природных и минеральных водах.*

*Ключевые слова: сорбционное концентрирование, модифицированный оксид циркония, оксид титана, 4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислотой, железо(II), сорбционно-фотометрическое определение.*

---

Железо является одним из распространенных компонентов природных и питьевых вод. Для определения железа широко используется фотометрический метод [1]. В качестве реагентов для фотометрического определения железа наибольшее распространение получили N-гетероциклические основания: 1,10-фенантролин, 2,2'-дипиридил и их производные, образующие интенсивно окрашенные в красный цвет комплексы с железом(II) [1]. С использованием данных реагентов разработаны методики определения общего содержания железа, а также железа в степени окисления +2 и +3. Они основаны на определении содержания железа(II), восстановлении железа(III), присутствующего в водах, до железа(II) и определении общего содержания железа. Содержание железа(III) находят как разницу между общим содержанием железа и содержанием железа(II) [2, 3].

Для определения железа используется сорбционно-фотометрический метод [2-6], основанный на сорбционном концентрировании железа(II) сорбентами различной природы и его последующем фотометрическом определении непосредственно в фазе сорбента. Сорбенты с

функциональными группами 1,10-фенантролина, 2,2'-дипиридила и их производных получают химическим закреплением реагентов на поверхности кремнезёмов [4] или импрегнированием реагентов в полиметакрилатную матрицу [5], пенополиуретаны и другие твердые матрицы [6]. Использование для получения сорбентов кремнезёмов определяется отсутствием у них собственной окраски, наличием реакционноспособных силанольных групп. Однако закрепление сульфопроизводных органических реагентов на поверхности кремнезёмов невозможно из-за взаимного отталкивания депротонированных кислотных групп реагентов и поверхностных гидроксильных групп. Нами ранее было показано [7], что предварительная обработка поверхности кремнезёма полигексаметиленгуанидином позволяет создать на поверхности слой, на котором происходит закрепление сульфопроизводных органических реагентов как за счёт электростатического взаимодействия, так и за счёт образования водородной связи с аминогруппами ПГМГ. Данный способ закрепления сульфопроизводных органических реагентов позволяет использовать в качестве матриц и другие нерастворимые в воде неорганические оксиды, имеющие поверхностные гидроксильные группы, в частности оксиды циркония и титана.

Из производных 1,10-фенантролина наиболее чувствительным реагентом на железо(II) является 4,7-дифенил-1,10-фенантролин (батифетантролин), имеющий соответствующее сульфопроизводное – 4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислоту. Фотометрические методики с использованием батифетантролина значительно чувствительнее методик с использованием 1,10-фенантролина [8].

Цель настоящей работы – разработка методик сорбционно-фотометрического определения железа в природных водах с применением сорбентов на основе оксидов циркония и титана, последовательно модифицированных полигексаметиленгуанидином и 4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислотой.

### Экспериментальная часть

Исходные растворы железа(II) и железа(III) с концентрацией 1 мг/л готовили растворением точной навески соответствующих солей  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  в 0,1 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для предотвращения гидролиза. Точную концентрацию растворов устанавливали титриметрически с ЭДТА [9]. Рабочие растворы готовили в день проведения эксперимента разбавлением исходного раствора деионизованной водой.

0,1%-ный раствор полигексаметиленгуанидина гидрохлорида (ПГМГ) готовили растворением точной навески коммерческого препарата в деионизованной воде.

0,04%-ный раствор 4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислоты (**Batophen**) готовили растворением препарата фирмы Aldrich в деионизованной воде.

В качестве основы для синтеза сорбентов использовали оксид циркония, квалификации «х.ч.» с удельной поверхностью  $\sim 100 \text{ м}^2/\text{г}$  и оксид титана квалификации «ос.ч.» с удельной поверхностью  $\sim 6 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Для восстановления железа(III) до железа(II) брали 0,1 М раствор солянокислого гидросиламина в воде.

Растворы  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  имели квалификацию «ос.ч.». Для создания необходимого pH применяли ацетатный буферный раствор.

Иономер Seveneasy (Mettler-Toledo, Испания) использовали для измерения pH растворов.

**Методика эксперимента.** *Синтез сорбентов  $ZrO_2$ -ПГМГ-Batophen,  $TiO_2$ -ПГМГ-Batophen.* Неорганические оксиды выдерживали в растворе при pH 10 в течение 1–2 ч для активации поверхности. Затем к навеске (10 г) соответствующего оксида при перемешивании со скоростью 1 мл/мин добавляли 100 мл 0,1%-ного раствора ПГМГ. Раствор сливали, сорбент промывали деионизованной водой и высушивали при температуре 80 °С. Далее к полученному сорбенту ( $ZrO_2$ -ПГМГ,  $TiO_2$ -ПГМГ) добавляли 100 мл 0,04%-ного раствора Batophen, перемешивали 10 мин. Раствор декантировали, сорбент дважды промывали деионизованной водой, отделяли от раствора декантацией и сушили полученный сорбент ( $ZrO_2$ -ПГМГ-Batophen,  $TiO_2$ -ПГМГ-Batophen) на воздухе в течение суток.

*Сорбция железа(II, III).* При изучении сорбции железа в статическом режиме в градуированную пробирку с притертой пробкой вводили раствор железа(II) необходимой концентрации, добавляли 1 мл 0,1 М раствора гидросиламина для восстановления Fe(III) до Fe(II), NaOH или ацетатный буферный раствор для создания необходимого значения pH. Вносили 0,1 г сорбента ( $ZrO_2$ -ПГМГ-Batophen или  $TiO_2$ -ПГМГ-Batophen) и перемешивали в течение 1–10 мин. Сорбент отделяли от раствора декантацией, переносили во фторопластовую кювету и регистрировали коэффициент диффузного отражения ( $R$ ) на спектрофотокориметре «Пульсар». Спектры диффузного отражения (СДО) приведены в координатах: функция Гуревича-Кубелки-Мунка ( $F(R)=(1-R)^2/2R$ ) – длина волны, нм, где  $R$  – коэффициент диффузного отражения.

Контроль за распределением железа осуществляли по анализу водной фазы атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой методом на спектрометре Optima 5300 (Perkin-Elmer, США).

### Результаты и обсуждение

**Сорбционное концентрирование железа.** Железо(II) количественно (степень извлечения 98–99 %) извлекается сорбентами  $ZrO_2$ -ПГМГ-Batophen,  $TiO_2$ -ПГМГ-Batophen из растворов с pH 4–7 с временем установления сорбционного равновесия, не превышающим 10 мин. В оптимальных условиях сорбции коэффициенты распределения составляют  $5 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^4$  см<sup>3</sup>/г. Методом насыщения установлено, что на поверхности сорбентов  $ZrO_2$ -ПГМГ-Batophen,  $TiO_2$ -ПГМГ-Batophen образуется комплекс стехиометрии Fe(II):Batophen=1:3, имеющий красную окраску с максимумом в СДО при 540 нм (рис. 1). Аналогичный комплекс Fe(II) с Batophen образуется в водных растворах [1].

Форма СДО и положение его максимума не зависят от природы неорганического оксида, используемого для синтеза сорбента (рис. 1).

Batophen образует окрашенный в красный цвет комплекс только с железом в степени окисления +2. В качестве восстановителя железа(III) наиболее часто применяют гидросиламин. На восстановление железа(III) и образование окрашенного комплекса Fe(II) с Batophen может оказывать влияние порядок добавления гидросиламина, концентрация его и pH раствора.

При добавлении гидросиламина в растворы железа(III) с pH 1–8 и проведении сорбции максимальная интенсивность окраски сорбентов наблюдается при pH 3–4. При увеличении pH больше 5 происходит уменьшение интенсивности окраски сорбента вплоть до ее полного исчезновения, что связано с протеканием процесса гидролиза и образованием малорастворимых гидролизированных форм железа(III).

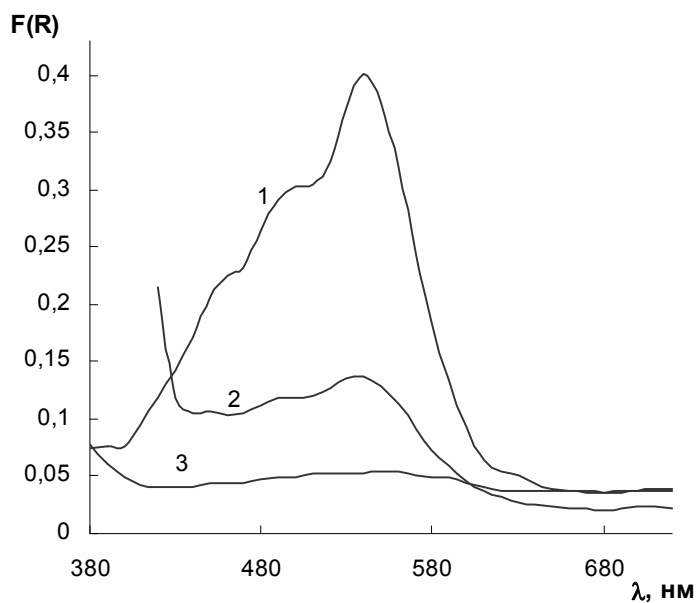


Рис. 1. Спектры диффузного отражения комплекса железа(II) на поверхности  $\text{ZrO}_2$ -ПГМГ-Batophen (1) и  $\text{TiO}_2$ -ПГМГ-Batophen (2) ( $C_{\text{Fe}}$ , мкг: 1 (1, 2), 0 (3); 0,1 г сорбента, pH 5,5; 0,01 М  $\text{NH}_2\text{OH}$ )

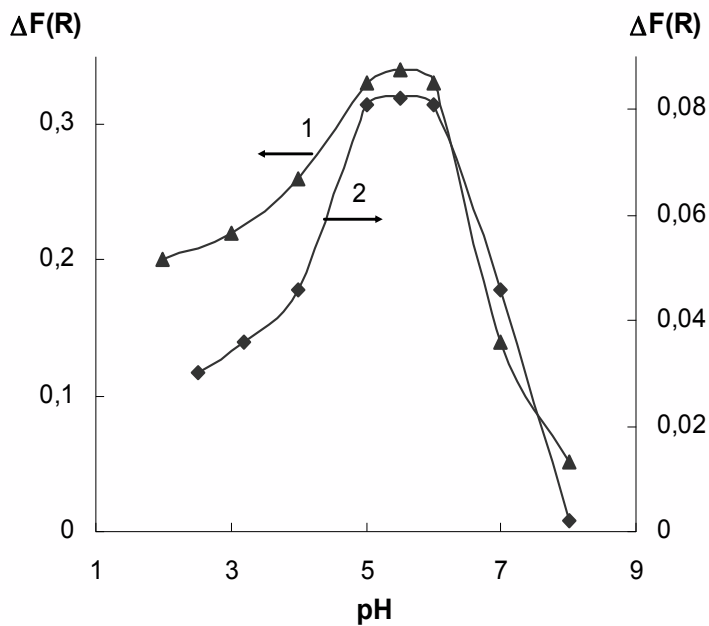


Рис. 2. Зависимости  $\Delta F(R)$  поверхностного комплекса железа(II) от pH на  $\text{ZrO}_2$ -ПГМГ-Batophen (1) и  $\text{TiO}_2$ -ПГМГ-Batophen (2) ( $C_{\text{Fe}} = 1$  мкг; 0,1 г сорбента;  $V = 10$  мл; 0,01 М  $\text{NH}_2\text{OH}$ )

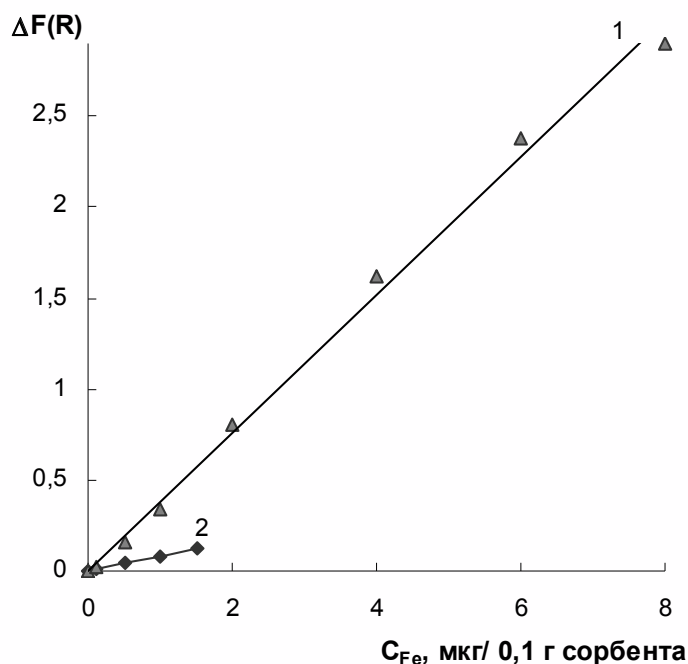


Рис. 3. Градуировочные графики для определения железа(II) с использованием ZrO<sub>2</sub>-ПГМГ-Batophen (1) и TiO<sub>2</sub>-ПГМГ-Batophen (2) (0,1 г сорбента, pH 5,5; 0,01 М NH<sub>2</sub>OH)

При восстановлении железа гидроксиламином, последующем доведении до pH 1-8 и проведении сорбции максимальная интенсивность окраски комплексов железа(II) на поверхности ZrO<sub>2</sub>-ПГМГ-Batophen и TiO<sub>2</sub>-ПГМГ-Batophen наблюдается при pH 5-6 (рис. 2) в том же диапазоне pH, в котором наблюдается количественное извлечение железа(II). В слабых кислых средах проявляется максимальная восстанавливающая способность гидроксиламина [1]. В широком диапазоне концентраций ( $1 \cdot 10^{-4}$  –  $5 \cdot 10^{-1}$  М) гидроксиламин не оказывает влияния на интенсивность окраски поверхностного комплекса железа(II). При pH < 4 и pH > 6 происходит снижение интенсивности окраски сорбента, связанное с десорбцией реагента и образованием окрашенного комплекса железа(II) с Batophen в растворе.

**Сорбционно-фотометрическое определение железа.** Эффект образования окрашенных поверхностных комплексов железа(II) и пропорциональное увеличение интенсивности окраски сорбентов с увеличением содержания железа на их поверхности использованы при разработке методик его сорбционно-фотометрического определения.

*Построение градуировочных графиков.* В ряд градуированных пробирок с притертыми пробками вводили раствор, содержащий от 0,1 до 10 мкг железа(II), 1 мл 0,1 М раствора солянокислого гидроксиламина, NaOH и ацетатный буферный раствор до pH 5,5. Вносили 0,1 г сорбента ZrO<sub>2</sub>-ПГМГ-Batophen или TiO<sub>2</sub>-ПГМГ-Batophen и перемешивали 10 мин. Сорбент отделяли от раствора декантацией, промывали деионизованной водой, переносили во фторопластовую кювету и измеряли коэффициент диффузного отражения при 540 нм.

Предел обнаружения, рассчитанный по 3S-критерию, равен 0,05 мкг железа на 0,1 г для ZrO<sub>2</sub>-ПГМГ-Batophen и 0,1 мкг железа на 0,1 г для TiO<sub>2</sub>-ПГМГ-Batophen. Линейность градуиро-

вочного графика сохраняется до 8 мкг железа на 0,1 г  $\text{ZrO}_2$ -ПГМГ-Batophen и до 1,5 мкг железа на 0,1 г  $\text{TiO}_2$ -ПГМГ-Batophen. Полученные градуировочные зависимости (рис. 3) описываются уравнениями

$$\Delta F(R) = 0,3794 \cdot C \quad (r^2=0,9950) \text{ для } \text{ZrO}_2\text{-ПГМГ-Batophen};$$

$$\Delta F(R) = 0,0812 \cdot C \quad (r^2=0,9988) \text{ для } \text{TiO}_2\text{-ПГМГ-Batophen},$$

где  $C$  – концентрация железа на 0,1 г сорбента.

Относительное стандартное отклонение при определении более 0,5 мкг железа на 0,1 г сорбента не превышает 0,07.

Более узкий диапазон линейности градуировочного графика и более высокий предел обнаружения для  $\text{TiO}_2$ -ПГМГ-Batophen объясняется характеристиками оксида титана: низкое значение удельной поверхности и узкие поры, перекрывающиеся макромолекулами ПГМГ.

Поскольку использование сорбента на основе оксида циркония характеризуется наибольшей чувствительностью ( $S = \Delta F(R) / \Delta C_{\text{Fe}}$ ) и более низким пределом обнаружения, то  $\text{ZrO}_2$ -ПГМГ-Batophen применяли при определении железа в реальных объектах.

Для изучения селективности сорбционно-фотометрического определения железа создавали бинарные системы, содержащие 0,5 мкг железа(II) и от 0,5 до 500 мкг других ионов металлов и анионов. Максимальные количества элементов, не мешающих определению железа, приведены в табл. 1. Наибольшее влияние на определение железа оказывают  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Zn(II)}$ , снижающие интенсивность окраски сорбентов и мешающие уже при кратных соотношениях. Для повышения селективности использовали маскирование цинка ЭДТА и меди тиомочевинной.

Сорбционному извлечению и сорбционно-фотометрическому определению железа(II) не мешают 0,001 – 0,05 М растворы ЭДТА, так как железо(II) образует с батофенантролином более устойчивый комплекс ( $\lg \beta_{\text{FeBatophen}} = 25$ ) [10], чем комплекс с ЭДТА ( $\lg \beta_{\text{FeY2-}} = 14,2$ ) [11].

Тиомочевина в водных растворах не образует комплексных соединений с железом(II) и не мешает его определению. В 0,01 М ЭДТА определению железа не мешают 10-кратные количества цинка(II), а в присутствии 0,5%-ной тиомочевины – 10-кратные количества меди(II).

Разработанная сорбционно-фотометрическая методика использована при определении железа в природных и минеральных водах.

*Методика определения общего содержания железа в природных и минеральных водах.* К 100 мл природной воды добавляют концентрированную  $\text{HNO}_3$  до pH 1 и кипятят 30 мин для разрушения органических соединений. Аликвоту природной или минеральной воды (3 мл при содержании железа меньше 1 мг/л или 1 мл при содержании железа больше 1 мг/л) вводят в градуированную пробирку с притертой пробкой, добавляют 1 мл 0,1 М раствора солянокислого гидроксилamina, NaOH и ацетатный буферный раствор до pH 5,5, воду до 10 мл. Вносят 0,1 г сорбента  $\text{ZrO}_2$ -ПГМГ-Batophen и перемешивают 10 мин. Сорбент отделяют от раствора декантацией, промывают дистиллированной водой, переносят во фторопластовую кювету и измеряют коэффициент диффузного отражения при 540 нм. Содержание железа находят по градуировочному графику. Результаты определения приведены в табл. 2. Правильность методики проверена методом «введено-найдено» и сопоставлением с результатами, полученными атомно-абсорбционным методом (ААС).

Таблица 1. Влияние катионов и анионов на определение 0,5 мкг железа(II) (0,1 г сорбента, 10 мл раствора, n=5, P=0,95)

Ион	Концентрация иона, мкг/мл	Концентрация железа, мкг/0,1 г сорбента
Na(I)	100	0,52 ± 0,02
K(I)	100	0,52 ± 0,02
Ca(II)	100	0,50 ± 0,02
Mg(II)	100	0,49 ± 0,02
Sr(II)	100	0,50 ± 0,01
Cr(III)	50	0,48 ± 0,02
Al(III)	30	0,51 ± 0,02
Bi(III)	0,5	0,49 ± 0,02
Pb(II)	0,5	0,48 ± 0,02
Hg(II)	0,5	0,49 ± 0,02
Cu(II)	0,05	0,27 ± 0,01
Zn(II)	0,05	0,31 ± 0,01
Cu(II) + 0,5 % тиомочевина	0,5	0,50 ± 0,01
Zn(II) + 0,002 М ЭДТА	0,5	0,51 ± 0,01
Cl <sup>-</sup>	500	0,52 ± 0,02
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	500	0,53 ± 0,02

Таблица 2. Результаты сорбционно-фотометрического определения железа в природных и минеральных водах (n=5, P=0,95)

Образец воды	Найдено железа, $\bar{x} \pm t_p S / \sqrt{n}$ , мг/л	
	Сорбционно-фотометрический метод	ААС
Вода питьевая «Лель»	0,068 ± 0,004	0,070 ± 0,002
Вода минеральная природная питьевая «Боржоми»	0,055 ± 0,005	0,058 ± 0,002
Река Туколанды (Эвенкия)	0,22 ± 0,02	0,21 ± 0,01
Река Камо (Эвенкия)	0,14 ± 0,02	0,12 ± 0,01
Река Делинге (Эвенкия)	0,40 ± 0,02	0,40 ± 0,01

Разработанная сорбционно-фотометрическая методика позволяет получать правильные и воспроизводимые результаты, а простота получения дает возможность использовать сорбент и методику при определении железа в природных водах.

### Список литературы

1. Марченко З. Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / пер. с польск. А.В. Гармаша. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 711 с.



2. Alaa S. Amin, Ayman A. Gouda. Utility of solid-phase spectrophotometry for determination of dissolved iron(II) and iron(III) using 2,3-dichloro-6-(3-carboxy-2-hydroxy-1-naphthylazo)quinoxaline // *Talanta*. V.76. 2008. P. 1241-1245.
3. Jianrong Chen, Jianjun Lin. Determination of dissolved iron(II) and iron(III) in water with 5-Br-PAN-S by solid phase spectrophotometry // *Analytical letters*. V.34. 2001. P. 2169-2178.
4. Скопенко В.В., Зайцев В.М., Трофимчук А.К. Імобілізація 1-10-фенантроліну та 2,2'-дипіридилу на поверхні  $\text{SiO}_2$  // *Доклади АН УССР. Сер. Б*. 1984. №11. С. 54-60.
5. Гавриленко Н.А., Мокроусов Г.М., Гавриленко Р.А. Сорбционное модифицирование полиметакрилатной матрицы и создание индикатора для экспрессного определения железа(II, II) // *Аналитика и контроль*. Т. 7. 2003. № 1. С. 50-53.
6. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. М.: Наука, 2007. 320 с.
7. Лосев В.Н., Дидух С.Л., Трофимчук А.К. Сорбционно-фотометрическое определение железа с использованием сорбентов на основе неорганических оксидов с функциональными группами 4,7-дифенил-1,10-фенантролина // *Известия вузов. Химия и хим. технология*. 2009. Т. 52. № 7. С. 32-36.
8. Перин Д. Органические аналитические реагенты. М.: Мир, 1967. 407 с.
9. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
10. Perrin, D. D. Stability constants of metal-ion complexes. Part B: Organic ligands. Pergamon press, 1979. 1263 p.
11. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.